

PATENT
0649-0942P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Kazuhiko NOJO et al. Conf.: Unknown
Appl. No.: 10/775,248 Group: Unknown
Filed: February 11, 2004 Examiner: Unassigned
For: METHOD OF DRYING LIQUID COATING COMPOSITION

L E T T E R

APR 16 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|-------------------|
| JAPAN | 2003-033796 | February 12, 2003 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Marc S. Weiner, #32,181

P.O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

MSW/sh
0649-0942P

Attachment(s)

(Rev. 02/12/2004)

Kazuhiko Nojo et al.
appl. no. 10/775,248
Filed 2/11/04
Birch, Stewart, Kolesch + Birch
LLP
703/805-8000
649-9429

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

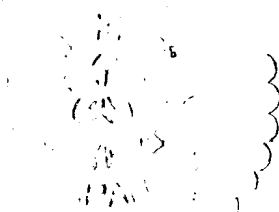
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 3 3 7 9 6
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 3 7 9 6]

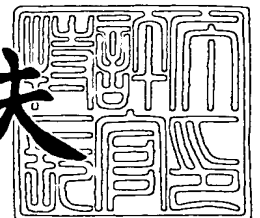
出 願 人
Applicant(s): 写真フイルム株式会社



2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 5 6 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-40429

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F26B 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 井上 晴通

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 能條 和彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状塗着組成物の乾燥方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トリアセチルセルロースを含むフィルムベースに対し、揮発性溶剤を含む液状塗着組成物を塗布して乾燥させる液状塗着組成物の乾燥方法であって、

前記フィルムベースへの前記液状塗着組成物の塗布後 10 秒以内に前記フィルムベースの乾燥処理を開始し、塗布後 30 秒以内に塗布膜面の残留溶剤量を対バインダー量比で 30 % 以下とすることを特徴とする液状塗着組成物の乾燥方法。

【請求項 2】 前記乾燥処理が、前記フィルムベースの液状塗着組成物が塗布された面の裏面側を加熱する処理を含むことを特徴とする請求項 1 記載の液状塗着組成物の乾燥方法。

【請求項 3】 前記フィルムベースを、輻射熱を利用した輻射ヒータにより加熱することを特徴とする請求項 2 記載の液状塗着組成物の乾燥方法。

【請求項 4】 前記フィルムベースに伝熱ヒータを当接させて加熱することを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 記載の液状塗着組成物の乾燥方法。

【請求項 5】 前記乾燥処理が、前記フィルムベースの液状塗着組成物が塗布された面に風を吹き付ける処理を含むことを特徴とする請求項 2 ～請求項 4 のいずれか 1 項記載の液状塗着組成物の乾燥方法。

【請求項 6】 前記液状塗着組成物が、前記フィルムベースに対して $10 \text{ c} / \text{m}^2$ 以下で塗布されていることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれか 1 項記載の液状塗着組成物の乾燥方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液状塗着組成物をトリアセチルセルロースを含むフィルムベースへ塗布した後に乾燥させる液状塗着組成物の乾燥方法に関し、特に塗布面を均一化する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

塗布液をフィルムベース上に塗布する方法としては、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、バーコーティング法、エクストルージョン法等の種々の塗布方法がある。これらの塗布方法により塗布液を塗布した後は、自然乾燥あるいは加熱や送風等による強制乾燥を行い、塗布液をフィルムベースに固着させていた。（特許文献1 参照）。

【0003】

一般に、塗布液を塗布するフィルムベースのうち、トリアセチルセルロース（TAC）が含まれるベースに対しては、メチルエチルケトン（MEK）等の有機溶剤が染み込むことが知られているが、実際には、ポリエチレンテレフタレート（PET）ベース等への塗布と同様な条件で塗布・乾燥されることが多かった。

【0004】

ところが、MEKを含む混合溶媒で調整された塗布液をTACベース上に塗布した場合には、MEKが選択的にTACベースに染み込む為、一般的に、塗布直後すぐに乾かす場合と、ゆっくり乾かす場合とでは、乾膜の出来方が異なる。例えば、MEK等を含む混合溶媒でアクリル樹脂等のバインダーを溶解し、これに微細な粒子を分散させた塗布液をTACベースに塗布した後、急速に乾燥させた場合には、膜厚方向でバインダー・微細粒子共にほぼ均等な分布をもつ膜となり、微細粒子が膜表面に頭を出すことによる微細な膜表面の凹凸も少なく、所望の膜強度が得られる。しかしその反面、あまり急速に乾燥させようと塗布直後から強い風を吹き付けたり、温度を上昇させると、風により塗布膜が乱されたり、蒸発量が大きくなる為に膜の表面が荒れて膜厚み分布や視覚的なムラを生じる他、瞬間的な蒸発潜熱によりTACベースに塗られた塗布液の温度が下がり、乾燥空気中の水分を結露させて表面が白濁することになる。

【0005】

これに対し、塗布後ゆっくり乾燥させた場合には、MEKがTACベースに染み込もうとする為に、溶解しているアクリルバインダーもTACベース近傍に偏在しようとし、更にベース中に染み込む。この為、膜の上部はアクリルバインダーの濃度が下部に比べ少なくなり、微細粒子の量がバインダー量に比べて過多と

なる。その結果、同じ塗布液を塗布し急速に乾燥させて形成した膜の場合と比べて、膜の表面は微細粒子による凹凸が大きくなり、その上に塗布する上層の塗布性を悪化させたり、また、膜表面のバインダー濃度が低くなる為、膜そのものの強度が低くなる他、上層を塗布する場合には下層のバインダーと上層のバインダーとの密着性が悪化する。

【0 0 0 6】

このように、塗布膜面からの溶剤の蒸発速度を最適化して、塗布ムラを生じさせないようにコントロールすることが必要とされていた。例えば特許文献 1 記載の構成においては、塗布ムラの発生を防止することを目的に、塗布直後の乾燥処理で膜面が乾燥風や溶剤の急激な蒸発で乱れないよう、周辺雰囲気風から膜面を隔離することが行われている。具体的には、塗布膜近傍にフラットな金属板や金網を設置することで膜面を隔離している。

【0 0 0 7】

【特許文献 1】

特公平 2 - 5 8 5 5 4 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、塗布液の、バインダー量に対する溶剤の量が多い（固形分濃度が低い）場合には、T A C への溶剤の染み込み速度が大きくなるため、固形分も引きずられて膜の厚み方向で本来の膜の機能にも影響の現れる固形分分布を作ることとなる。特に、微粒子中の一部やバインダーは、溶剤と共に T A C ベース中に染み込んでいき、乾燥後の膜中のバインダー濃度が落ちて膜の硬度が下がったり、表面のバインダーの濃度が低下することで、その上に塗布した層との密着が悪化したり、同じく乾燥後の膜の表面に微細な凹凸ができて、その上の層を塗布するときの塗布性を悪化させたりすることがあった。

【0 0 0 9】

また、形成した塗布膜を光学フィルムとして使用する場合のように、極めて高精度で均一な面状が求められる場合には、上記特許文献 1 のように、塗布直後の乾燥を、膜面が乾燥風や溶剤の急激な蒸発自体で乱れないように周辺雰囲気風か

ら膜面を隔離して行くと、膜面の乾燥速度は落ち、溶剤の対固形分濃度の高い場合には、上記の染み込みの問題が大きな問題となり、膜面に凹凸やムラを生じていた。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、T A C ベース上に有機溶剤系の塗布液を塗布する際に、塗布液がT A C ベース中に染み込むことによって生じる表面状態の変化（凹凸他）や膜強度の低下を防止することのできる液状塗着組成物の乾燥方法を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係る請求項 1 記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、トリアセチルセルロースを含むフィルムベースに対し、揮発性溶剤を含む液状塗着組成物を塗布して乾燥させる液状塗着組成物の乾燥方法であって、前記フィルムベースへの前記液状塗着組成物の塗布後 1 0 秒以内に前記フィルムベースの乾燥処理を開始し、塗布後 3 0 秒以内に塗布膜面の残留溶剤量を対バインダー量に対し 3 0 % 以下とすることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

請求項 2 記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、前記乾燥処理が、前記フィルムベースの液状塗着組成物が塗布された面の裏面側を加熱する処理を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

請求項 3 記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、前記フィルムベースを、輻射熱を利用した輻射ヒータにより加熱することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

請求項 4 記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、前記フィルムベースに伝熱ヒータを当接させて加熱することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 5 記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、前記乾燥処理が、前記フィルムベースの液状塗着組成物が塗布された面に風を吹き付ける処理を含むことを特徴

とする。

【0016】

請求項6記載の液状塗着組成物の乾燥方法は、前記液状塗着組成物が、前記フィルムベースに対して $10\text{ cc}/\text{m}^2$ 以下で塗布されていることを特徴とする。

【0017】

なお、本発明は次に示す経緯により想到したものである。即ち、塗布液には膜を形成する為のポリマーやモノマーのバインダーが含まれており、その他にも、架橋剤や熱や光による硬化を促進する反応開始剤、数 μm 以下のポリスチレンやPMMA等の有機ポリマー粒子、及びシリカ等の無機粒子、更に $1\mu\text{m}$ 以下の無機超微粒子等を含む場合もある。塗布液は、これらが数種の有機溶剤に溶解あるいはその中に分散されたものである。バインダーはこれらの粒子を膜中に均一に分散し、塗布され乾燥された後はそれを固定する役割を持つ。また、バインダーは膜の機能を発現させる為に特に粒子の量に対してはそれを均一に分散、固定する適当な量を確保しなければならない。そのため、塗布液を作製する際には必要な機能を発揮させる為に、予めその割合を正確に定めて作製している。バインダーの量が少なくなると、粒子が膜内に固定され難くなったり、乾燥後の膜厚が薄くなって必要な機能を発揮できなくなる。一方、バインダーがTAC中に染み込むことを考慮して必要な膜機能を確保できるようにバインダーの添加量を増やすと、塗布液としての粘度が増大して塗布性が悪化したり、また、仮にうまく塗布できたとしても均一に染み込ませることは大変難しく、膜厚がばらついたり、膜表面の微細な凹凸が大きくなったり等、機能を均一に発揮できなくなる。

【0018】

以上のことを種々検討してみると、有機溶剤に溶解したバインダーは、溶剤がTACに染み込むにつれて一緒にTAC中に染み込んでいることが分かった。

そこで、塗布膜面からの蒸発速度を最適化することで上記問題の対策を検討したところ、TACベースへの溶剤の染み込みが問題とならないようにするには、塗布後約 10 s 以内より乾燥処理を開始し、塗布後 30 s 以内にはバインダー量に対する溶剤量を約 30% とすればよいことを掴んだ。これは、塗布液がTACベースに塗布されてから数秒で液中の溶剤のTACへの染み込み速度が急速に増

え、溶剤の種類やベースの厚みにもよるが、溶剤の主成分がMEK他で、ベース厚みが40～200 μ mの場合には、約30s間急速な染み込みが継続することが分かった。この染み込みは塗膜中の残留溶剤の濃度が高いと早く、濃度が低くなると遅くなり、残留溶剤の対バインダー量比が30%以下になるとバインダーの染み込み速度が極めて小さくなり、上記の問題はなくなることを知見できた。

【0019】

そこで、本発明では、塗布直後約10秒以内でなるべく早く乾燥を開始させて残留溶剤を減らし、塗布後30秒以内に塗布膜面の残留溶剤量を対バインダー量比で30%以下として、バインダーのTACへの染み込みを極力抑えることで、膜本来の機能を維持させるようにした。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る液状塗着組成物の乾燥方法の好適な実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

図1はベースへの光硬化型液状塗着組成物の塗布乾燥装置の一例となる概略的な全体構成図である。

この塗布乾燥装置100は、主に、巻回されたベースロール11からベース13を引き出すベース供給部15と、ベース13上に液状塗着組成物である塗布液を塗布する塗工部17と、ベース13への染み込みを制御する第1乾燥部19と、残留溶剤を除去する第2乾燥部21と、光重合用の紫外線を照射するUV光照射部23と、塗布液の塗布乾燥後のベースをロール状に巻き取るベース収容部25とを備えている。

【0021】

ベース供給部15からのベース13の搬送路には、複数の搬送ローラ27が適宜の位置に配設されてベース13を搬送している。また、塗工部17は、グラビアロール29を用いて塗布液31をベース13の片側表面に塗布している。なお、塗布方法に関しては、グラビアコーティング法（リバースを含む）の他、ロールコーティング法、バーコーティング法、エクストルージョン法等の種々の塗布方法が採用できる。

ベース供給部 15 のベースロール 11 から引き出されたベース 13 は、塗工部 17 で液状塗着組成物である塗布液が塗布されて、第 1 乾燥部 19 に搬入される。

【0022】

第 1 乾燥部 19 は、塗工部 17 による塗布直後の塗布液を乾燥させるための初期乾燥工程を担い、乾燥風の給排気のための給気孔 33 と排気孔 35 を有している。給気孔 33 は主に塗布膜の上部に設け、排気孔 35 は塗布膜の上部、下部のいずれに設けても良い。そして、ベース 13 の搬送途中で、ベース 13 の塗布液を塗布した面とは反対側の面（以降は裏面と称する）から加熱手段によって加熱することで、塗布液の乾燥を促進させている。また、ベース 13 の塗布液の塗布面側には、塗布膜面の近傍に金属板或いは金網からなる遮蔽板 37 を、ベース 13 の搬送方向に沿った所定の長さに配置して、塗布直後の膜面の急激な乾燥を抑制している。塗布膜面と遮蔽板 37 との距離は 3～50 mm 程度、長さは塗布速度等によって異なるが、20 m 程度までが好ましい。

【0023】

加熱手段は、搬送路途中のベース 13 の裏面側に配設され、輻射熱により加熱する輻射ヒータ 39、及びベース 13 の裏面に当接して加熱する伝熱ヒータ 41 を有している。輻射ヒータ 39 としては、図 2（a）に示すように、電熱により加熱されるセラミック材 43 をコントローラ 45 により加熱制御するもの、或いは図 2（b）に示すように反射板 57 内に密閉収容された赤外線ヒータ 59 をコントローラ 45 により加熱制御するもの等が利用できる。

また、伝熱ヒータ 41 としては、図 1 に示すように、ロール内部に温水を蓄えた温水ロールが利用でき、また、これに限らず、滑らかな摺接面を有するプレート状のヒータであってもよい。

【0024】

第 1 乾燥部 19 を通過したベース 13 は、第 2 乾燥部 21 へ搬送されて、残留溶剤が除去された後、UV 光照射部 23 によって光重合用の紫外線が照射された後、ベース収容部 25 にロール状に巻き取られる。

【0025】

上記工程において、塗布液は、特に限定されないが、固形分濃度 0.01～80 重量%で、粘度 0.1～20 cP とする。また、溶剤系のバインダーとしては、モノマーでもポリマーでもよいが、例えばモノマーの場合、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例：エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼン及びその誘導体（例：1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）及びメタクリルアミドが含まれる。

【0026】

更に、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わり又はそれに加えて、架橋性基を導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基及び活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル及びウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシド、ブロックイソシアナート基があってもよい。これら架橋基を有する化合物を使用する場合には塗布後熱などによって架橋させる必要がある。また、他の例には、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等も挙げられる。

【0027】

更に、架橋剤や熱や光による硬化を促進する反応開始剤や数 μm の有機・無機の微粒子、また、 $1\mu\text{m}$ 以下の無機の超微粒子等を含んでいてもよい。

無機超微粒子の例としては、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン及びジルコニウムの酸化物からなる粒径 100nm 以下の超微粒子、好ましくは 50nm 以下の超微粒子。このような超微粒子の例としては、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_2 、 ITO 、 ZrO_2 等が挙げられる。また、塗布液には粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子又はポリマー微粒子を添加しても良い。バインダー中の無機超微粒子の含有量は、塗布液の全重量の $10\sim 90$ 重量%であることが好ましく、 $20\sim 80$ 重量%であると更に好ましい。

無機微粒子としてはシリカビーズ等がある。ポリマー微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレートビーズ、ポリカーボネートビーズ、ポリスチレンビーズ、ポリアクリルスチレンビーズ、シリコーンビーズ等がある。

【0028】

その他のバインダーの例としては、架橋性のフッ素高分子化合物があり、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマー成分と架橋性基付与のためのモノマー成分を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【0029】

上記含フッ素モノマー成分の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分又は完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

【0030】

架橋性基付与のためのモノマー成分としてはグリシジルメタクリレートのような

に分子内に予め架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388及び特開平10-147739に知られている。

【0031】

また上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。

【0032】

併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0033】

溶剤としてはアルコール類、ケトン類が主に使用され、アルコールではメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどが主に使用される。ケトンではメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが主に使用される。その他ではトルエンやアセトンなども使用される。これらは単独の場合もあるが、混合されて使用される場合もある。

【0034】

ここで、第1乾燥部19によるベース13の加熱によって塗布液を乾燥させる、本発明の特徴である液状塗着組成物の乾燥方法を詳細に説明する。

図3は、第1乾燥部による加熱処理によるベースの単位時間当たりの供給熱量と塗布液の残留溶剂量の変化の様子の一例を示す説明図である。

本実施形態の第1乾燥部19においては、塗布液31をベース13に塗布した後、10秒以内に加熱開始し、30秒以内に膜面の残留溶剤の対バインダー量比を30%以下となるようにしている。即ち、輻射ヒータ39、伝熱ヒータ41の少なくともいずれかを、塗工部17のグラビアロール29から10秒以内に搬送される位置に配設している。これにより、図3に示すように、塗布後の経過時間で10秒以内に加熱手段による熱供給が開始され、ベース13が受ける熱量が増加し始めて、残留溶剤量を、遮蔽板37の存在による溶剤の蒸発抑制効果にも係わらず、遮蔽板37や第1乾燥部17を全く設けない場合の蒸発速度前後にまで近づけることができる。そして、塗布後30秒を経過するまでに、残留溶剤の対バインダー量比が30%以下となるまで減少させる。なお、塗布後10秒以降は、供給熱量を一定としてもよいが、徐々に増加させることも可能である。徐々に増加させることで、塗布膜面の乾燥が加速され、乾燥時間を短縮できる。このような加熱パターンは、輻射ヒータ39及び伝熱ヒータ41の発熱量や配置位置を適宜調整することで行える。

【0035】

ここで、輻射ヒータ39を用いることで、温度の高い熱源でベース13に大量の熱量を効率よく与えることができ、また、伝熱ヒータ41を用いることで、直接的な伝熱効果によってベース13をいち早く加熱することができる。

上記構成により、塗布液中の溶剤のTACへの染み込みをコントロールし易くなり、バインダーと一緒にTACへ染み込んで残った粒子固形分が膜から剥がれ易くなり、上層との密着悪化や微細な凹凸が発生することを未然に防止することができる。

【0036】

次に、本発明の液状塗着組成物の乾燥方法に係る、塗布液のベースへの塗布条件、及び塗布後の乾燥条件の一例を以下に示す。

<塗布条件>

ベースへの塗布量としては、 20 cc/m^2 以下、好ましくは 10 cc/m

2以下とする。10cc/m²以下とする場合に、本発明による膜性状の良化が特に顕著となる。使用する溶剤は、MEK、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチルに対しては染み込みが大であり、本発明の効果が特に大きい。また、染み込みの比較的少ないアルコール、トルエン、MIBK（メチルイソブチルケトン）等であっても塗布面の性状を良好にできる。塗布速度は、100m/分以下、塗布液温度は、15～35℃、雰囲気温度は、15～30℃好ましくは20～28℃で、雰囲気湿度は、RH75%以下、好ましくは65%以下とする。

【0037】

<乾燥条件>

(1) 塗布後30sまでの間

送風温度は100℃まで、好ましくは50℃までとする。また、送風速度は5m/sまで、好ましくは1m/sまでとする。なお、膜面上部約3～50mmの位置に遮蔽板として#50～#500メッシュの金網を設置し、この金網を通して送風する。なお、上記風速は金網と膜面との間の値である。

(2) 塗布後30s以降

送風温度は150℃までとし、送風速度は20m/sまでとする。

また、上記(1)、(2)いずれの場合も、風の露点はDp=20℃以下とし、送風をなくして加熱のみ行うことでもよい。

【0038】

<裏面加熱>

伝熱ヒータとしての加熱ロールの径は50～300mmで、好ましくは50～150mmとする。搬送路に沿った配設ピッチは、加熱ロールの径にもよるが1m以内とし、好ましくは100～500mmとする。加熱ロールの表面は、金属の他、テフロン等の樹脂加工面とする。表面凹凸は0.8S以下で、好ましくは0.3S以下とする。

【0039】

【実施例】

ここで、液状塗着組成物を本発明に係る条件で乾燥させた例（実施例1～4）

、及び他の条件で乾燥させた例（比較例 1 ～ 4 ）をそれぞれ示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

| | 塗布後 裏面加熱 開始時間 (s) | 加熱方式 | 残留溶剤 対バインダー量比 30%以下 到達時間 (s) | 塗布面 送風乾燥処理 | 塗布面 凹凸 | 塗布面 ムラ | 上層塗布後の 上層との 膜密着性 |
|-------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|------------------------|
| 実施例 1 | 4 | 100mm 径加熱ロール 300mm ピッチ | 19 | なし | ○ | なし | 良好 |
| 実施例 2 | 5 | セラミックヒーター | 20 | なし | ○ | なし | 良好 |
| 実施例 3 | 10 | 100mm 径加熱ロール 300mm ピッチ | 30 | なし | ○ | なし | 良好 |
| 実施例 4 | 10 | 赤外線ヒーター | 30 | なし | ○ | なし | 良好 |
| 比較例 1 | 12 | 塗布面へ温風吹き付け | 30 | 風速 1m/s 50°C | △ | 弱いムラあり | 部分的に 剥がれる |
| 比較例 2 | 12 | 100mm 径加熱ロール 300mm ピッチ | 35 | なし | × | なし | 全面 剥がれる |
| 比較例 3 | 15 | なし | 35 | なし | ×× | なし | 全面 剥がれる |
| 比較例 4 | 3 | 塗布面へ温風吹き付け | 20 | 風速 0.5m/s 50°C | ○ | 強いムラあり | 良好 |

【0041】

比較例 1, 4 以外は、塗布面側への送風はなく、ベース側方からの排気のみとされている。TAC 表面の凹凸は走査型電子顕微鏡で観察した結果を示しており、膜の密着性は、下層、上層を下記条件でそれぞれ塗布・乾燥した後の、上層の膜と下層との密着度合いであって、上層の膜表面に粘着テープを張り、この粘着テープを剥がした時の膜剥がれを確認することで評価した。

【0042】

<下層膜用の塗布液調製>

TAC ベース上に下層膜として塗布する下層膜用塗布液を、次のように調製した。

シクロヘキサノン 104.1 g、メチルエチルケトン 61.3 g の混合溶媒に、エアディスパで攪拌しながら酸化ジルコニウム（粒径約 30 nm）分散物含有ハードコート塗布液（商品名：KZ-7991、JSR（株）製）217.0 g、を添加し、さらにこの溶液に、平均粒径 2 μ m の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）製）5 g を添加して、高速ディスパにて 5000 rpm で 1 時間攪拌、分散した後、孔径 30 μ m のポリプロピレン製フィルタで濾過して塗布液を調製した。

【0043】

<上層膜用の塗布液調製>

下層膜上に塗布される上層膜用塗布液を、次のようにして調製した。

屈折率 1.46 の熱架橋製含フッ素ポリマー（商品名：JN-7221、JSR（株）製）200 g にメチルイソブチルケトンを 200 g 添加、攪拌の後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルタで濾過して塗布液を調製した。

【0044】

<下層膜及び上層膜の塗布>

厚さ 80 μ m の TAC フィルム（商品名：TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）に、上記の下層膜用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥の後、160 W/cm の空冷メタルハライドランプ（アイグラフィック（株）製）を用いて、照度 400 mW/cm²、照射量 300 mJ/cm² の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ約 1.5 μ m の層（下層）を形成した

。その上に、上記の上層膜用塗布液を、バーコーターを用いて塗布し、80℃で乾燥の後、さらに120℃で10分間熱架橋し、厚さ0.096 μm の層（上層）を形成した。

【0045】

表1では、膜密着性以外の項目については、下層を形成したときの状況を示している。表1に示すように、実施例1～4では、塗布液の塗布後から加熱開始時間を10s以内とし、かつ、残留溶剤の対バインダー量比が30%以下となるまでの時間が30s以内とされている場合には、塗布面の凹凸が少なく、またムラがなく、膜の密着性も良好となる結果が得られた。一方、塗布液の塗布後10sより後に加熱開始した比較例1～3では、塗布面に凹凸が生じたり荒れていたりして、膜密着性も部分的・全面に剥がれる等の不具合を生じた。ベース裏面の加熱を行わず、表面から塗布後10s以内に温風を当てた比較例4においては、塗布面の凹凸は少なく、膜密着性は良好であるものの、塗布面にムラが生じ、ベース裏面加熱の必要性が明らかとなった。なお、塗布面凹凸については、○が良好、△が少し凹凸あり、×が荒れている、××が激しく荒れているとの段階評価としている。なお、上層を形成したときの状況は、各実施例及び比較例でいずれも下層の場合と同等な結果となった。

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、トリアセチルセルロースを含むフィルムベースに対し、揮発性溶剤を含む液状塗着組成物を塗布した後、10秒以内にフィルムベースの乾燥処理を開始し、塗布後30秒以内に塗布膜面の残留溶剤量を対バインダー量比で30%以下とすることにより、バインダーのTACへの染み込みを極力抑え、塗布面の凹凸やムラ、膜密着性等の膜性状を良好にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ベースへの光硬化型液状塗着組成物の塗布乾燥装置の一例となる概略的な全体構成図である。

【図 2】

輻射ヒータを示す構成図であって、（a）はセラミック材を加熱制御するもの、（b）は赤外線ヒータを加熱制御するものを示す図である。

【図 3】

第 1 乾燥部による加熱処理によるベースの単位時間当たりの供給熱量と塗布液の残留溶剤量の変化の様子の一例を示す説明図である。

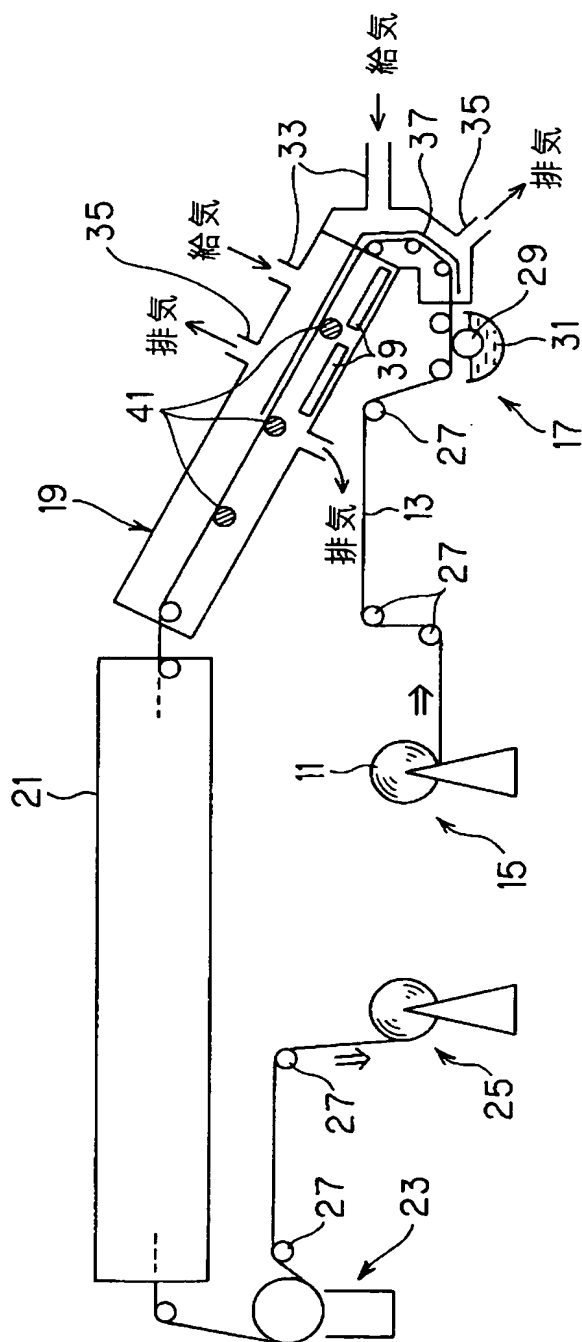
【符号の説明】

- 1 1 ベースロール
- 1 3 ベース
- 1 5 ベース供給部
- 1 7 塗工部
- 1 9 第 1 乾燥部
- 2 1 第 2 乾燥部
- 2 5 ベース収容部
- 3 3 給気孔
- 3 5 排気孔
- 3 7 遮蔽板
- 3 9 輻射ヒータ
- 4 1 伝熱ヒータ
- 1 0 0 塗布乾燥装置

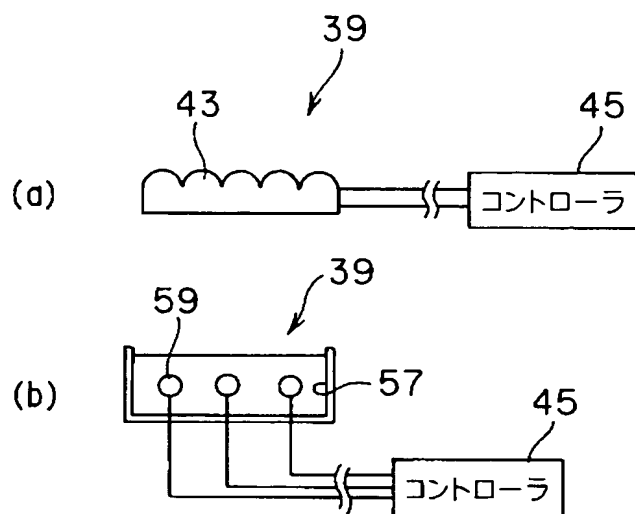
【書類名】

図面

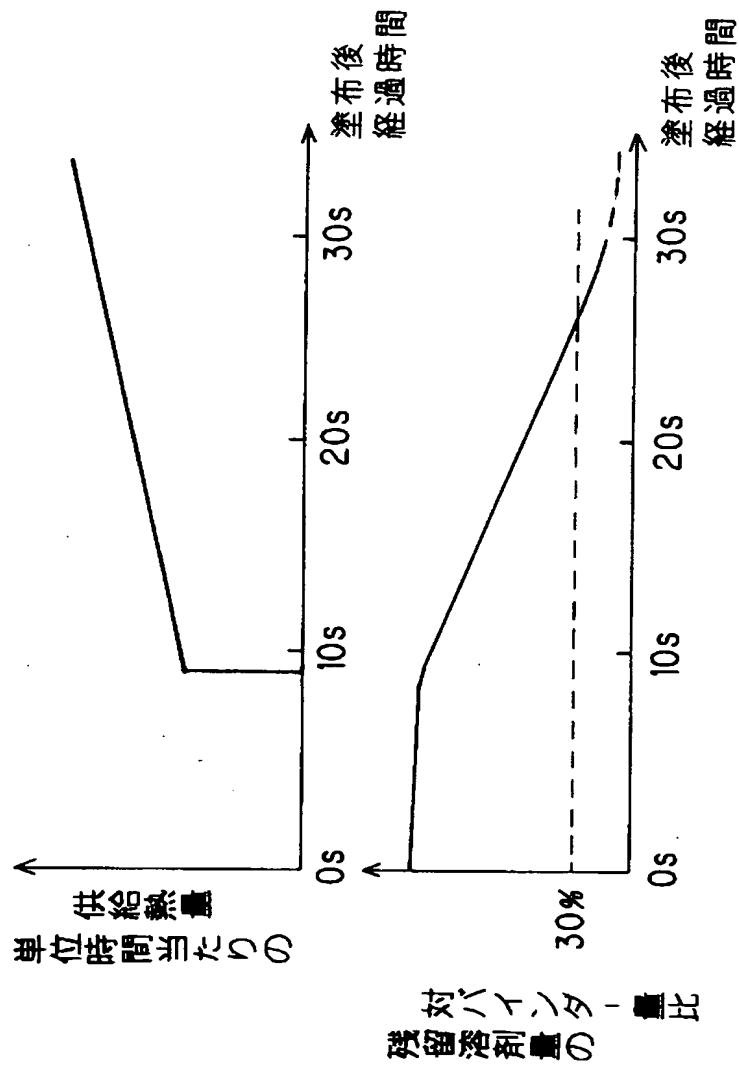
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 TACベース上に有機溶剤系の塗布液を塗布する際に、塗布液がTACベース中に染み込むことによって生じる表面状態の変化（凹凸他）や膜強度の低下を防止することのできる液状塗着組成物の乾燥方法を提供する。

【解決手段】 トリアセチルセルロースを含むフィルムベースに対し、揮発性溶剤を含む液状塗着組成物を塗布して乾燥させる液状塗着組成物の乾燥方法であって、フィルムベースへの液状塗着組成物の塗布後10秒以内にフィルムベースの乾燥処理を開始し、塗布後30秒以内に塗布膜面の残留溶剤量を対バインダー量比で30%以下とする。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 3 - 0 3 3 7 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

| | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 |
| 氏 名 | 富士写真フイルム株式会社 |